



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/5399, C08L 69/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/00542</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Januar 2000 (06.01.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04060</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juni 1999 (12.06.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 28 541.8 26. Juni 1998 (26.06.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Strasse 10, D-40457 Düsseldorf (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: FLAME RESISTANT POLYCARBONATE/ABS PLASTIC MOLDING MATERIALS</p> <p>(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT-ABS-FORMMASSEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to polycarbonate/ABS plastic molding materials furnished with phosphazenes which exhibit an excellent flame protection and very good processing properties, whereby the graft polymer is produced using a material polymerization, solvent polymerization, or material-suspension polymerization method.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphazenen ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute Verarbeitungseigenschaften aufweisen, wobei das Pffropfpolymerisat aus Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren hergestellt wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphazenen ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute Verarbeitungseigenschaften aufweisen, wobei das Pfropfpolymerisat mittels Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren hergestellt wird.

In DE-A 196 16 968 werden polymerisierbare Phosphazenderivate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als aushärtbare Bindemittel für Lacke, Beschichtungen, Füllmittel, Spachtelmassen, Klebstoffe, Formteile oder Folien beschrieben.

In WO 97/400 92 werden flammgeschützte Formmassen aus thermoplastischen Polymeren und unsubstituierten Phosphazenen (Typ $\text{PN}_{n-x}\text{H}_{1-y}$) beschrieben.

EP-A 728 811 beschreibt eine thermoplastische Mischung bestehend aus aromatischem Polycarbonat, Pfropfcopolymer, Copolymer und Phosphazenen, welche gute Flammsechutzeigenschaften, Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polycarbonat/ABS-Formmassen mit einer ausgezeichneten Flammfestigkeit und ausgezeichneten Verarbeitungseigenschaften wie gutem Fließverhalten und reduzierter Werkzeugbelagsbildung während des Verarbeitungsprozesses. Dieses Eigenschaftsspektrum wird besonders bei Anwendungen im Bereich Datentechnik wie etwa für Gehäuse von Monitoren, Druckern, Printern, Kopierern usw. gefordert.

Es wurde nun gefunden, daß PC/ABS-Formmassen, die Phosphazene in Kombination mit mittels Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren

ren hergestelltem Pfropfpolymerisat auf Basis eines Dienkautschuks die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen enthaltend

5

A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat

10

B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile mittels Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren hergestelltes Pfropfpolymerisat von

15

B.1) 50 bis 99, vorzugsweise 65 bis 98 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

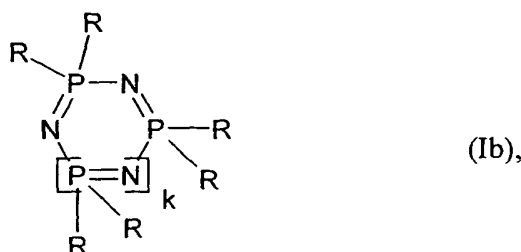
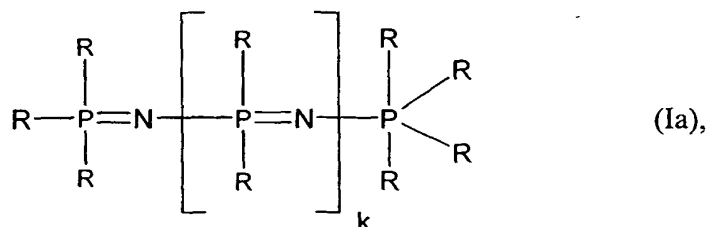
B.2) 50 bis 1, vorzugsweise 35 bis 2 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -10^{\circ}\text{C}$,

20

C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

25

D) 0,1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, insbesondere 5 bis 25 Gew.-Teile mindestens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphazene der Formeln



5 worin

R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C₁- bis C₆-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, C₆- bis C₂₀-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C₇-C₁₂-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C₁-C₄-alkyl, steht,

15

k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10 steht,

E) 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 1, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

20

Komponente A

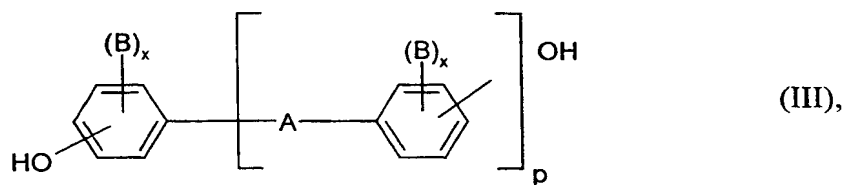
Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-
 5 carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-
 kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe bei-
 spielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Pub-
 lishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-
 OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer
 Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

10

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von
 Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-
 matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-
 geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung
 15 von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-
 wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispie-
 lweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

20

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen
 Polycarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (III)

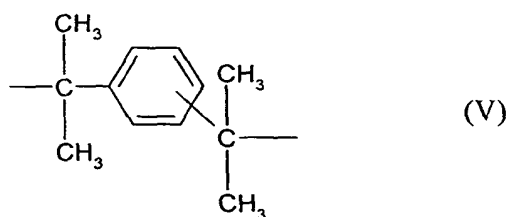
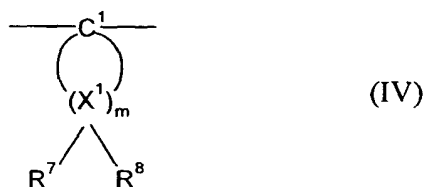


wobei

25

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalky-
den, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische
gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

5 oder ein Rest der Formel (IV) oder (V)



10

B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor
und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

15

p 1 oder 0 sind, und

R⁷ und R⁸ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff
oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

20

X¹ Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe,
daß an mindestens einen Atom X¹, R⁷ und R⁸ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

5

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

10

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

15

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

20

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

25

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

30

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

5 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 - C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 - C_{22} -Monocarbonsäurechloride in Betracht.

10 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

15 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

20 Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 25 Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxy-

30

phenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden ein-
5 getragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt
10 bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-
15 carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können
20 allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

Das kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisat B umfaßt ein statistisches
25 (Co)polymerisat aus Monomeren gemäß B.1.1 und B.1.2, sowie einem mit dem statistischen (Co)polymerisat aus B.1.1 und B.1.2 gepfropften Kautschuk B.2, wobei die Herstellung von B in bekannter Weise nach einem Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren erfolgt, wie z.B. in den US 3 243 481, US 3 509 237, US 3 660 535, 4 221 833 und US 4 239 863 beschrieben.

Beispiele für Monomere B.1.1 sind Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkern-substituierte Styrole wie p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, (Meth)acrylsäure-C₁-C₈-alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und t-Butylacrylat. Beispiele für Monomere B.1.2 sind ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren wie Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-maleinimid oder Mischungen davon.

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol, α -Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und/oder Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die kautschukmodifizierten Ppropfpolymerisate B geeignete Kautschuke B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Bevorzugte Kautschuke B.2 sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb -10°C liegt. Besonders bevorzugt wird reiner Polybutadienkautschuk.

Die Komponente B kann, falls erforderlich und wenn dadurch die Kautschukeigenschaften der Komponente B.2 nicht beeinträchtigt werden, zusätzlich noch geringe Mengen, üblicherweise weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf B.2, vernetzend wirkender ethylenisch ungesättigter Monomeren enthalten. Beispiele für solche vernetzend wirkenden Monomere sind Alkylendiol-di-

(meth)-acrylate, Polyester-di-(meth)-acrylate, Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Triallylcyanurat, Allyl-(meth)-acrylat, Diallylmaleat und Diallylfumarat.

5 Das kautschukmodifizierte Pffropfpolymerisat B wird erhalten durch Pffropfpolymerisation von 50 bis 99, bevorzugt 65 bis 98, besonders bevorzugt 75 bis 97 Gew.-Teilen eines Gemischs aus 50 bis 99, bevorzugt 60 bis 95 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.1 und 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.2 in Gegenwart von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, besonders bevorzugt 2 bis 15, insbesondere 2 bis 13 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente B.2, wobei die
10 Pffropfpolymerisation nach einem Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren durchgeführt wird.

Wesentlich bei der Herstellung der kautschukmodifizierten Pffropfpolymerisate B ist, daß die Kautschukkomponente B.2 vor der Pffropfpolymerisation im Gemisch der
15 Monomeren B.1.1 und B.1.2 in gelöster Form vorliegt. Die Kautschukkomponente B.2 darf also weder so stark vernetzt sein, daß eine Lösung in B.1.1 und B.1.2 unmöglich wird, noch darf B.2 zu Beginn der Pffropfpolymerisation bereits in Form diskreter Teilchen vorliegen. Die für die Produkteigenschaften von B wichtige Teilchenmorphologie und zunehmende Vernetzung von B.2 bildet sich erst im Verlauf
20 der Pffropfpolymerisation aus (siehe hierzu beispielsweise Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19, S. 284 ff., 4. Auflage 1980).

Das statistische Copolymerisat aus B.1.1 und B.1.2 liegt üblicherweise im Polymerisat B zu einem Teil auf dem Kautschuk B.2 auf- oder eingepfropft vor, wobei dieses
25 Pffropfmischpolymerisat diskrete Teilchen im Polymerisat B ausbildet. Der Anteil des auf- oder eingepfropften Copolymerisats aus B.1.1 und B.1.2 am gesamten Copolymerisat aus B.1.1 und B.1.2 - also die Pffropfausbeute (= Gewichtsverhältnis der tatsächlich gepfropften Pffropfmonomeren zu den insgesamt verwendeten Pffropfmonomeren x 100, angegeben in %) - sollte dabei 2 bis 40 %, vorzugsweise 3 bis 30 %, besonders bevorzugt 4 bis 20 % betragen.
30

Der mittlere Teilchendurchmesser der resultierenden gepfropften Kautschukteilchen (ermittelt durch Auszählung an elektronenmikroskopischen Aufnahmen) liegt im Bereich von 0,5 bis 5 µm, vorzugsweise von 0,8 bis 2,5 µm.

5 Komponente C

Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

10 Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

15 C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

20 C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate
25 (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

30 Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-

(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

5 Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-OS 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

10 Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

15 Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

20 Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

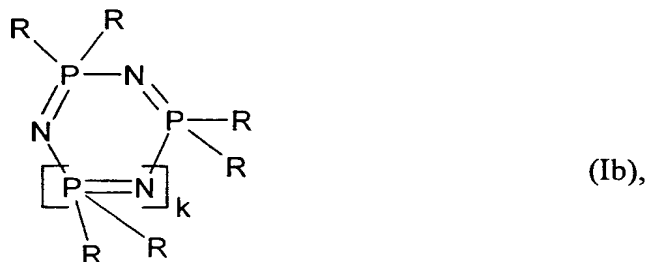
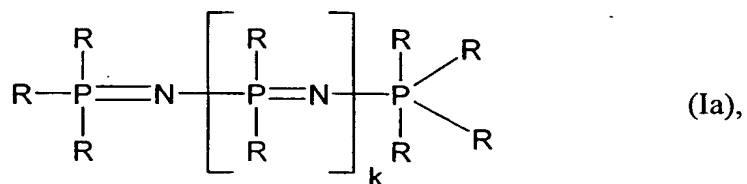
Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

25

Komponente D

Phosphazene gemäß Komponente D, welche gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind lineare Phosphazene gemäß Formel (Ia) oder cyclische Phosphazene gemäß Formel (Ib)

30



5 wobei

R und k die oben angegebene Bedeutung haben.

Beispielhaft seien genannt:

10 Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene.

Bevorzugt ist Phenoxyphosphazen.

15 Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (Ia) und (Ib) können verschieden sein.

20 Die Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 728 811, DE-A 1 961 668 und WO 97/40092 beschrieben.

Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen(Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 μm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen eines Pfropfpolymerisats eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

5 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus einem Pfpolymerisat B und Komponente E wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pfpolymerisates mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates E vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

15 In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pfpolymerisat zum Tetrafluorethylenpolymerisat E bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

20 Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

25 Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-
30 schutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anor-

ganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumoxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit und ihrer guten mechanischen Eigenschaften zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an das Verarbeitungsverhalten.

Darunter fallen kompliziert aufgebaute Teile mit mehreren Angußstellen und dünnwandige Gehäuseteile mit Wandstärken < 2 mm, vorzugsweise $< 1,5$ mm.

30

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büro-

5 maschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tief-

10 ziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen

15 Formmassen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

- 20 Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge (FR)
Radkappen
Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten
Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung
Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke
- 25 Massagegeräte und Gehäuse dafür
Spielfahrzeuge für Kinder
Flächige Wandelemente
Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen
Heckspoiler
- 30 Wärmeisolierte Transportbehältnisse
Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren

Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen

Abdeckgitter für Lüfteröffnungen

Formteile für Garten- und Gerätehäuser

Gehäuse für Gartengeräte

Beispiele**Komponente A**

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26, gemessen in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

10

- B.1 Masse-ABS-Polymerisat der DOW Chemical Company Midland, Michigan USA (Handelsname Magnum 3504)
Acrylnitril:Butadien:Styrol = 22,0:10,2:67,8

15

- B.2 Vergleich
Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

20

Komponente C

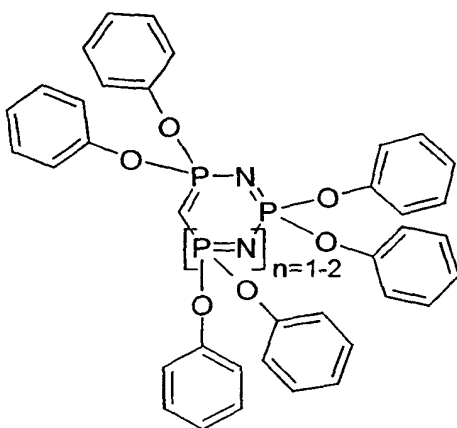
- Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

25

Komponente D

Phenoxyphosphazen der Formel

30



Handelsprodukt P-3800 der Firma Nippon Soda Co., Ltd., Japan.

- 5 Als Entformungsmittel wird Pentaerythrittrastearat eingesetzt.

Komponente E

- 10 Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion (Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk, hergestellt durch Emulsionspolymerisation, mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$) in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum
- 15 Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$.

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenknetzer. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm.

Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wurde an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Verarbeitungstemperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wurde eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probestkörper wurden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wurde über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium beurteilt.

Als Maß für die Werkzeugbelagsbildung wurde die thermogravimetrische Analyse (TGA) herangezogen. Dabei wurde der Masseverlust der Mischungen unter N_2 als Inertgas im Temperaturbereich von 0 bis 400°C mit einer Aufheizrate von 10 K/min bestimmt. Zur Beurteilung wurde der Masseverlust bei einer Temperatur von 280°C,

die üblichen Verarbeitungstemperaturen entspricht, herangezogen. Je höher der Zahlenwert, desto größer ist die Tendenz zur Belagsbildung während des Verarbeitungsprozesses. Niedrige Werte zeigen eine geringe Neigung zur Belagsbildung an.

5 **Tabelle: Formmassen und ihre Eigenschaften** (Angaben in Gew.-Teile)

	1	2	3	4	5 (Vergleich)
Komponenten					
A	66,7	66,7	60,7	75,0	66,7
B1	16,7	14,2	16,7	10,4	-
B2	-	-	-	-	7,3
C	-	2,0	-	-	9,4
D	12,0	12,0	18,0	10,0	12,0
E	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
Entformungsmittel	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Eigenschaften					
ak ISO 180/1A (kJ/m ²)	55	54	53	58	54
Vicat B120 (°C)	108	108	99	105	107
UL94V 1,6 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
ESC-Verhalten					
Bruch bei ϵ_x (%)	2,4	2,4	2,0	2,4	2,2
MVR (240/5), ISO 1133 (cm ³ /10 min)	13,6	15,3	26,6	10,3	8,4
TGA					
Masseverlust bei 280°C (%)	0,56	0,55	0,57	0,51	0,75

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine günstige Eigenschaftskombination aus Flammenschutz und mechanischen Eigenschaften aus. Dazu kommt der überraschende Befund, daß die Masse-ABS enthaltenen Formmassen

zusätzliche Vorteile im Bereich Verarbeitungsverhalten aufweisen. Sowohl das Fließverhalten (MVR) als auch der Masseverlust, der als Maß für die unter Verarbeitungsbedingungen auftretende Werkzeugbelagsbildung angesehen werden kann, sind deutlich günstiger (ca. 20 %) als bei Formmassen mit Emulsions-ABS.

Patentansprüche:

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend

5 A) 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyester-carbonat

B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile mittels Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren hergestelltes Pfropfpolymerisat von

10

B.1) 50 bis 99 Gew.-% einem oder mehreren Vinylmonomeren auf

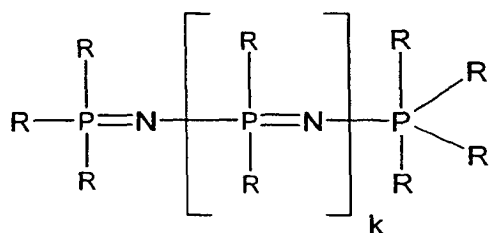
B.2) 50 bis 1 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $< 10^{\circ}\text{C}$,

15

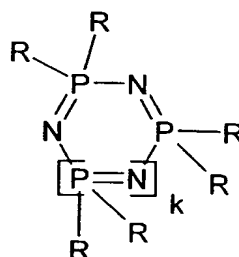
C) 0 bis 45 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

20

D) 0,1 bis 50 Gew.-Teile mindestens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphazene der Formeln



(Ia),



(Ib),

worin

- 5 R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils
 gegebenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor haloge-
 niertes C₁- bis C₆-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, jeweils gegeb-
 enfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, und/oder
 Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C₅- bis
 10 C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder
 Naphthyl, C₆- bis C₂₀-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy,
 Naphthyloxy, oder C₇-C₁₂-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-
 C₁-C₄-alkyl, steht,
- 15 k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl
 von 1 bis 10 steht,

E) 0 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

- 20 2. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend

60 bis 98,5 Gew.-Teile A

1 bis 40 Gew.-Teile B

0 bis 30 Gew.-Teile C

- 25 2 bis 35 Gew.-Teile D und

0,1 bis 1 Gew.-Teile E

3. Formmassen gemäß Anspruch 1 und 2 enthaltend 2 bis 25 Gew.-Teile C.
4. Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend 5 bis 25 Gew.-Teile D.
- 5 5. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Vinylmonomere
B.1 Gemische aus
 - B.1.1 Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole
10 und/oder (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester und
 - B.1.2 ungesättigte Nitrile, (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester und/oder
Derivate ungesättigter Carbonsäuren.
- 15 6. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Pfropfgrundlage ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk aus der Gruppe der Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuk.
- 20 7. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend wenigstens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.
8. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend weitere
25 Flammenschutzmittel, welche verschieden sind von Komponente D.
9. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei die Komponenten A bis E mit gegebenenfalls weiteren Zusätzen vermischt und schmelzcompoundiert werden.

10. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.
11. Formkörper, hergestellt aus Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 8.



•

•

•

•

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC/EP 99/04060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K5/5399 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 728 811 A (MITSUBISHI) 28 August 1996 (1996-08-28) cited in the application claims 1-3; table 1 ---	1,6
X	EP 0 417 839 A (STAMICARBON) 20 March 1991 (1991-03-20) page 6, line 2 - line 6 --- -/--	1,6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 1999

Date of mailing of the international search report

07/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04060

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 12, 21 March 1994 (1994-03-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 136041, ANTONOV ET AL.: "Study of the mechanism of fire retardant action in high-impact ABS-POLYCARBONATE blend" XP002116532 abstract & VYSOKOMOL. SOEDIN., SER. A , vol. 35, no. 9, 1993, pages 1442-1448, ISSN: 0507-5475	1,6
X	WO 97 40092 A (BASF) 30 October 1997 (1997-10-30) cited in the application claims 1,2,5,7	1,10
P,X	WO 99 19383 A (OTSUKA) 22 April 1999 (1999-04-22) claims	1,8
A	DE 27 55 384 A (GEN. ELECTRIC) 29 June 1978 (1978-06-29) claims 1,2	1,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC/EP 99/04060

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 728811	A	28-08-1996	JP	9053009 A	25-02-1997
EP 417839	A	20-03-1991	US	4946885 A	07-08-1990
			DD	297656 A	16-01-1992
			JP	3100064 A	25-04-1991
			KR	9310924 B	17-11-1993
WO 9740092	A	30-10-1997	DE	19615230 A	23-10-1997
			EP	0894114 A	03-02-1999
WO 9919383	A	22-04-1999	AU	7936498 A	03-05-1999
DE 2755384	A	29-06-1978	US	4111883 A	05-09-1978
			BR	7708409 A	08-08-1978
			FR	2374376 A	13-07-1978
			IT	1088910 B	10-06-1985
			JP	53077247 A	08-07-1978
			NL	7713368 A	20-06-1978

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08K5/5399 C08L69/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 728 811 A (MITSUBISHI) 28. August 1996 (1996-08-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3; Tabelle 1 ---	1,6
X	EP 0 417 839 A (STAMICARBON) 20. März 1991 (1991-03-20) Seite 6, Zeile 2 - Zeile 6 ---	1,6
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 12, 21. März 1994 (1994-03-21) Columbus, Ohio, US; Auszug no. 136041, ANTONOV ET AL.: "Study of the mechanism of fire retardant action in high-impact ABS-POLYCARBONATE blend" XP002116532 Zusammenfassung & VYSOKOMOL. SOEDIN., SER. A , Bd. 35, Nr. 9, 1993, Seiten 1442-1448, ISSN: 0507-5475 ----	1,6
X	WO 97 40092 A (BASF) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,5,7 ----	1,10
P,X	WO 99 19383 A (OTSUKA) 22. April 1999 (1999-04-22) Ansprüche ----	1,8
A	DE 27 55 384 A (GEN. ELECTRIC) 29. Juni 1978 (1978-06-29) Ansprüche 1,2 -----	1,4

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC: /EP 99/04060

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 728811	A	28-08-1996	JP	9053009 A	25-02-1997
EP 417839	A	20-03-1991	US	4946885 A	07-08-1990
			DD	297656 A	16-01-1992
			JP	3100064 A	25-04-1991
			KR	9310924 B	17-11-1993
WO 9740092	A	30-10-1997	DE	19615230 A	23-10-1997
			EP	0894114 A	03-02-1999
WO 9919383	A	22-04-1999	AU	7936498 A	03-05-1999
DE 2755384	A	29-06-1978	US	4111883 A	05-09-1978
			BR	7708409 A	08-08-1978
			FR	2374376 A	13-07-1978
			IT	1088910 B	10-06-1985
			JP	53077247 A	08-07-1978
			NL	7713368 A	20-06-1978

